

Patent Abstracts of Japan

cited in the European Search
Report of EP 03 76 8201 0
Your Ref.: 705-1896154/YAH

PUBLICATION NUMBER : 08190934
PUBLICATION DATE : 23-07-96

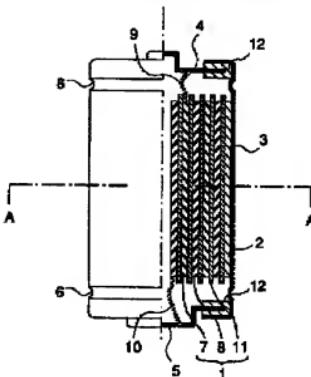
APPLICATION DATE : 10-01-95
APPLICATION NUMBER : 07001755

APPLICANT : HITACHI LTD;

INVENTOR : MURANAKA TADASHI;

INT.CL. : H01M 10/40 H01M 4/02 H01M 10/44

TITLE : NONAQUEOUS SECONDARY
BATTERY AND POWER SOURCE
SYSTEM



ABSTRACT : PURPOSE: To provide a nonaqueous secondary battery and a power source system in which electrode deterioration and ion shortage caused by side reaction on charge/discharge and no dendrites are deposited.

CONSTITUTION: A positive electrode 7 and a negative electrode 8 are formed in a sheet, a sheet-shaped separator 11 is placed between the positive electrode 7 and the negative electrode 8, and the positive electrode 7, the separator 11, the negative electrode 8, and the separator 11 are mutually stacked so that the separator 11 exists in the outermost circumference, then they are cylindrically wound to form an electrode group 1. A lithium foil 2 serving as a third electrode is wound on the outermost circumferential separator 11 of the electrode group 1, the electrode group 1 is inserted into a metallic tube 3, and the lithium foil 2 is brought into contact with the metallic tube 3 to electrically connect. A positive cover 4 serving as a positive terminal and a negative cover 5 serving as a negative terminal are fit through each gasket 12 to both ends of the metallic tube 3, and the positive cover 4 and the positive electrode 7, and the negative cover 5 and the negative electrode 8 are electrically connected with a positive tab 9 and a negative tab 10 respectively.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-190934

(43)公開日 平成8年(1996)7月23日

(51)Int.Cl.⁶

H 0 1 M 10/40
4/02
10/44

識別記号 廣内整理番号

Z
B
P

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平7-1755

(22)出願日 平成7年(1995)1月10日

(71)出願人 000005108

株式会社日立製作所
東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72)発明者 本棒 英利

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 武内 游士

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 西村 勝憲

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株式会社日立製作所日立研究所内

(74)代理人 弁理士 高田 幸彦

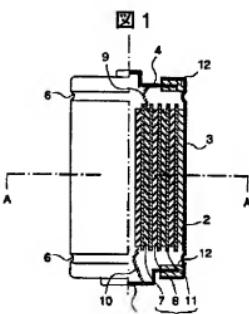
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水系二次電池および電源システム

(57)【要約】

【目的】充放電時の副反応による電極劣化やイオン不足を解消し、デンドライト析出のない非水系二次電池および電源システムを提供する。

【構成】正極7と負極8とをシート状とし、正極7と負極8との間に電解液を含むシート状のセパレータ11を設け、該セパレータ11が最外周に来るよう正極7とセパレータ11と負極8とセパレータ11とを交互に重ね合わせて円筒形に捲回して電極群1を構成し、該電極群1の最外周となるセパレータ11に第三電極としてのリチウム箔2を巻いて、金属管3に電極群1を挿入し、リチウム箔2と金属管3とを接触させて電気的に導通し、金属管3の両端にガスケット12を介し正極端子としての正極タブ4及び負極端子としての負極蓋5を設け、該正極蓋4と正極7および該負極蓋5と負極8をそれぞれ正極タブ9および負極タブ10で電気的に接続した非水系二次電池。



1…電極群、2…リチウム箔、3…金属管、4…正極端子、5…負極蓋、
 6…容器、7…正極、8…負極、9…正極タブ、10…負極タブ、
 11…セパレータ、12…ガスケット

【特許請求の範囲】

【請求項1】正極と負極と電解液とを含み、前記正極または前記負極から前記電解液中へイオンを放出するあるいは吸収する反応を繰返し充放電する非水系二次電池において、前記電解液中に前記イオンと同種イオンを溶出するため、前記非水系二次電池内部に、前記正極および前記負極に対し電解液を挟み分離独立した第三電極を設けたことを特徴とする非水系二次電池。

【請求項2】請求項1において、前記正極は、 $L_1 \cdot M_2$ (ただし、 x は0から1の範囲にあり、 M はC, O, N, I, Mn, Feのうち少なくとも1種類の元素を表すもの)なる化学式を有する材料を正極活性物質とする電極であり、前記負極は、炭素系材料を負極活性物質とする電極であり、前記電解液は、リチウムを含む塩を溶解させた有機電解液であり、前記第三電極は、リチウムを含む材料からなる電極であることを特徴とする非水系二次電池。

【請求項3】請求項2において、前記正極と前記第三電極間にあるいは前記負極と前記第三電極間の内部抵抗が、電池内部抵抗の500倍以下であることを特徴とする非水系二次電池。

【請求項4】請求項2において、前記正極と前記負極とをシート状とし、前記正極と前記負極との間に前記電解液を保有するシート状のセパレータを設け、該セパレータが最外周に来るよう前記正極と前記セパレーターと前記負極と前記セパレーターとを交互に重ね合わせて円筒形に捲りして電極群を構成し、

前記電極群の最外周に位置する前記セパレーターに前記第三電極としてのリチウム箔を巻いて、金属管に該電極群を挿入し、

前記リチウム箔と前記金属管とを接触させて電気的に導通し、

前記金属管の両端に絶縁材を介し正極端子および負極端子を設け、該正極端子と前記正極および該負極端子と前記負極をそれぞれ電気的に接続したことを特徴とする非水系二次電池。

【請求項5】請求項2において、前記正極と前記負極とをシート状とし、前記正極と前記負極との間に前記電解液を保有するシート状のセパレータを設け、該セパレータが最外周に来るよう前記正極と前記セパレーターと前記負極と前記セパレーターとを角形に順次積み重ねて電池群を構成し、

前記電極群の前記最外端に位置する両セパレーターに前記第三電極としてのリチウム箔を重ね合わせて、電池缶に該電池群を挿入し、

前記リチウム箔と前記電池缶とを接触させて電気的に導通し、

前記電池缶を蓋する電池蓋に絶縁材を介し正極端子および負極端子を設け、該正極端子と前記正極および該負

極端子と前記負極をそれぞれ電気的に接続したことを特徴とする非水系二次電池。

【請求項6】請求項1ないし請求項5記載の第三電極を有する非水系二次電池であって、

該非水系二次電池を製造した後の第1回目の充電時に、前記第三電極を用いて予備充電を実施したことを特徴とする非水系二次電池。

【請求項7】請求項1ないし請求項6記載の第三電極を有する非水系二次電池のうち少なくとも1種類を複数個用いて組電池を形成し、該組電池の正極および負極を直列または並列に接続したことを特徴とする電源システム。

【請求項8】少なくとも1種類の請求項1ないし請求項6記載の正極と負極と第三電極と電解液とを含む非水系二次電池あるいは請求項7記載の正極と負極と第三電極と電解液とを含む電源システムと、

該第三電極と該正極あるいは該負極との間を通電する通電手段とを備えた電源システム。

【請求項9】少なくとも1種類の請求項1ないし請求項6記載の第三電極を有する非水系二次電池あるいは請求項7記載の第三電極を有する電源システムと、

前記非水系二次電池または前記電源システムの充放電を制御する充放電制御手段とを備え、前記充放電制御手段は、前記非水系二次電池または前記電源システムの、前記第三電極を参照電極として計測される正極側の正極電位あるいは負極側の負極電位が、所定の設定値に達したか否かを判定する手段と、

該判定に応じて、前記正極と前記第三電極間にあるいは前記負極と前記第三電極間に通電を制御する手段とを有することを特徴とする電源システム。

【請求項10】請求項9において、前記充放電制御手段としての充放電制御器は、電位計測部、メモリー部、マイクロコンピュータ部及び制御部を備え、

該電位計測部は、所定の充放電サイクル毎に、充電休止または放電休止状態におけるそれぞれの前記正極電位あるいは前記負極電位のうち少なくとも1つを検出し、該メモリー部は、予め、充電休止または放電休止状態におけるそれぞれの正極側の下限電位または負極側の上限電位と、充電休止または放電休止状態におけるそれぞれの正極側の所定電気量または負極側の所定電気量とを記憶し、

該マイクロコンピュータ部は、(1)充電休止状態において、前記正極電位が充電休止時の前記下限電位以下になったか否かを判定し、以下になったら通電指令を発信する、または、(2)放電休止状態において、前記正極電位が放電休止時の前記下限電位以下になったか否かを判定し、以下になったら通電指令を発信する、または、

(3)充電休止状態において、前記負極電位が充電休止時の前記上限電位以上になったか否かを判定し、以上になら通電指令を発信する、または、(4)放電休止

50

状態において、前記負極電位が放電休止時の前記上限電位以上になったか否かを判定し、以上になったら通電指令を発信するのうちいずれかを実行し。

該制御部は、前記通電指令に従って、前記正極と前記第三電極間に前記正極側の所定電気量を通電する、または、前記負極と前記第三電極間に前記負極側の所定電気量を通電することを特徴とする電源システム。

【請求項11】請求項9において、前記充放電制御手段としての充放電制御器は、電位計測部、メモリー部、マイクロコンピュータ部及び制御部を備え、

該位計測部は、所定の充放電サイクル毎の充電休止または放電休止状態において、サイクル毎の充電容量あるいは放電容量を演算し、それぞれの前記正極電位あるいは前記負極電位のうち少なくとも1つを検出し、

該メモリー部は、前記サイクル毎の充電容量あるいは放電容量を記憶し、正極電位に対する正極活性物質中のイオン含有量に関する正極データまたは負極電位に対する負極活性物質中のイオン含有量に関する負極データと、正極または負極の充電深度の閾値あるいは正極または負極の放電深度の閾値とを予め記憶し、

該マイクロコンピュータ部は、前記正極電位及び前記正極データまたは前記負極電位及び前記負極データから、前記充放電サイクル毎の正極または負極のそれぞれの演算充電深度または演算放電深度を求め、(1)正極の該演算充電深度が正極の充電深度の前記閾値に達したか否かを判定し、達したら前記サイクル毎の充電容量を呼び出して正極側の所定電気量を前記充放電サイクル毎に演算し、通電指令を発信する、または、(2)正極の該演算放電深度が正極の放電深度の前記閾値に達したか否かを判定し、達したら前記サイクル毎の放電容量を呼び出して正極側の所定電気量を前記充放電サイクル毎に演算し、通電指令を発信する。または、(3)負極の該演算充電深度が負極の充電深度の前記閾値に達したか否かを判定し、達したら前記サイクル毎の充電容量を呼び出して負極側の所定電気量を前記充放電サイクル毎に演算し、通電指令を発信する、または、(4)負極の該演算放電深度が負極の放電深度の前記閾値に達したか否かを判定し、達したら前記サイクル毎の放電容量を呼び出して負極側の所定電気量を前記充放電サイクル毎に演算し、通電指令を発信するのうちいずれかを実行し、

該制御部は、前記通電指令に従って、前記正極と前記第三電極間に前記正極側の所定電気量を通電する、または、前記負極と前記第三電極間に前記負極側の所定電気量を通電することを特徴とする電源システム。

【請求項12】請求項10または請求項11において、前記メモリー部は、前記充放電サイクル毎に前記正極電位または前記負極電位を記憶し、前記マイクロコンピュータ部は、記憶した該電位情報から電位変化率を演算し、該電位変化率から電池寿命を予測することを特徴とする電源システム。

【請求項13】請求項10または請求項11において、前記メモリー部は、前記充放電サイクル毎に前記演算充電深度または前記演算放電深度を記憶し、前記マイクロコンピュータ部は、記憶した該演算深度情報から充放電深度変化率を演算し、該充放電深度変化率から電池寿命を予測することを特徴とする電源システム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、非水系二次電池に係り、特にポータブル機器、電気自動車、電力貯蔵等に用いるに好適な、高エネルギー密度リチウム二次電池及びその充放電制御方法または電源システムに関する。

【0002】

【従来の技術】電極や電解液の構成組成が充放電の繰返しによって変化した場合、船蓄電池等の開放形電池では電極の交換や電解液の補注によって元の状態に復元可能であるが、リチウム二次電池などの密閉形電池では充放電過程の副反応により劣化した電極あるいは電解液を再生する技術はない。

20 【0003】さらに、炭素材料を負極活性物質として用いるリチウム二次電池においては、電池を製造した後の第1回目の充電時に、負極の充電反応に伴う副反応特に大きいことが問題として挙げられる。この問題を解決する従来技術として炭素負極にリチウムを取り付けることが特開平5-234622号公報に示されている。そして開示技術は、炭素負極に取付けたリチウムが自己溶解し、イオンを炭素負極へ放出するため副反応によって消費されたイオンが補われるものである。

【0004】

30 【発明が解決しようとする課題】しかし、特開平5-234622号公報の開示技術では、炭素負極を用いるリチウム二次電池の第1回目の充電に起きた特有の副反応によって失うイオンを補う点で、以下のような問題がある。すなわち、副反応量が分からぬため、これによつて失うイオン量を正確に把握することが極めて困難であり、副反応によって失うイオン量に対応した適切な金属リチウム量を炭素負極に備えることが出来ない。そのため、炭素負極に備えた金属リチウム量が過少である場合イオン量の補填が充分に為されず上述の問題を解決する効果は小さく、逆に過剰である場合炭素負極に金属リチウムが残存しその部分でデンドライト析出が生じるという問題である。

40 【0005】従つて、本発明の目的は、密閉形であつても、充放電の繰返しにおける副反応により劣化する電極を再生することおよび炭素負極を用いるリチウム二次電池の第1回目の充電に起きた副反応によって失うイオン量を適切に補填することができ、かつ、リチウムのデンドライト析出のない非水系二次電池及びこれを用いた電源システムを提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明の目的を達成する非水系二次電池は、正極と負極と電解液とを含み、前記正極または前記負極から前記電解液中へイオンを放出するあるいは吸蔵する反応を繰返し充放電する非水系二次電池において、前記非水系二次電池内部に、前記正極および前記負極に対し電解液を挟み分離独立した第三電極を設け、該第三電極が、前記電解液中に前記イオンと同種イオンを溶出するよう前記正極と前記第三電極間あるいは前記第三電極と前記負極間に、外部からの通電を可能とするものである。

【0007】また、請求項1ないし請求項5記載の第三電極を有する非水系二次電池であって、該非水系二次電池を製造した後の第1回目の充電時に、前記第三電極を用いて予備充電を実施したものである。

【0008】そして、本発明の目的を達成する電源システムは、請求項1ないし請求項6記載の第三電極を有する非水系二次電池のうち少なくとも1種類を複数個用いて組電池を形成し、該組電池の正極および負極を直列または並列に接続したものである。

【0009】また、少なくとも1種類の請求項1ないし請求項6記載の第三電極を有する非水系二次電池あるいは請求項7記載の第三電極を有する電源システムと、前記非水系二次電池または前記電源システムの充放電を制御する充放電制御手段とを備え、前記充放電制御手段は、前記非水系二次電池または前記電源システムの、前記第三電極を参照電極として計測される正極側の正極電位あるいは負極側の負極電位が、所定の設定値に達したか否かを判定する手段と、該判定に応じて、前記正極と前記第三電極間あるいは前記負極と前記第三電極間の通電を制御する手段とを有する電源システムでもよい。

【0010】

【作用】リチウム二次電池の充放電反応は、電解液を介した正極及び負極の間でのリチウムイオンの通り取りと言える。すなわち、充電では、外部電源から電池の正極へ電流が通電されて、電池内部において負極から正極へリチウムイオンが移動する。放電では、正極より負極へリチウムイオンが移動し、正極より外部負荷へ電流が得られる。

【0011】しかしながら、充放電を繰り返してリチウム二次電池を使用する過程で、正極あるいは負極において種々の副反応が起こり、電極が劣化し電池容量(電池性能)が低下する。正極での副反応としては電解液の酸化分解が、負極での副反応としては水酸化リチウム、酸化リチウム、炭酸リチウム等の化合物生成が、考えられる。そしてこれらの副反応によって、正極と電解液との界面で移動するリチウムイオン量、負極と電解液との界面で移動するリチウムイオン量とアンバランスが生じる。その結果、充電終了時あるいは放電終了時点での正極活性物質及び負極活性物質中のそれぞれのリチウム組成

は、初期組成とは異なっている。

【0012】例えば、正極に100の電気量を充電し、このうち電解液の酸化分解で3の電気量を失った場合、その3の電気量に相当するリチウムが正極から放出されず正極活性物質内部に蓄積される。逆に、負極では負極活性物質中のリチウムが化合物を生成し、負極活性物質中のリチウムの量が減少することになる。これが原因で、充放電に関わるリチウムイオン量が減少し電池容量が低下する。

【0013】そこで本発明では、電池内部に正極および負極に対し電解液を挟み分離独立している第三電極を設け、該第三電極は、電解液中に充放電に関わるイオンを溶出するよう正極と第三電極間あるいは第三電極と負極間に、外部からの通電を可能とする電池構成とし、すなわち、上記のアンバランスとなったイオン量を正極から放出させるあるいは第三電極から負極に補い、充放電に関わるイオン量を維持する構成とし、前述の課題を解決するものである。

【0014】すなわち、例えば、充放電休止状態において、電池を製造した時点に比べリチウムが正極活性物質中に蓄積増加した場合には、外部電源によって第三電極と正極間に通電し正極活性物質中からリチウムを放出させる。一方、負極活性物質中のリチウムが減少した場合には、外部電源によって第三電極と負極間に通電し負極活性物質中にリチウムを吸蔵補填することで、電池容量の低下を防ぐことができる。この時、外部から通電する電気量が電流ならば、前者が正極にアノード電流となる後者が負極にカソード電流となる向きの電流である。

【0015】さらに、詳細について説明する。まず、第三電極の材料としては、リチウムを含む材料が望ましい。その理由としてリチウムが最も軽い金属であり電池内部に第三電極を備えてもエネルギー密度の低下が少ないことが上げられる。また、リチウム自体は電解液を分解しガスを発生したり、電解液中に不純物を溶出しない利点も挙げられる。さらに、第三電極として用いる場合のリチウムの形状は管状であることが望ましく、これは、電池外部の電源回路によって第三電極と、正極あるいは負極との間で通電して行うため、第三電極を管状とし電極面積を大きくすることによって、正極と第三電極間あるいは負極と第三電極間の内部抵抗が低減できる。

【0016】本発明のリチウム二次電池を種々作製し検討したところ、上記の内部抵抗は、正極と負極の内部抵抗、すなわち、電池内部抵抗の、最大でも500倍以下とすることが望ましいことが分かった。これは、第三電極と正極あるいは負極の内部抵抗がこの範囲を超えると、第三電極にリチウムのデンドライト析出が生じるからである。

【0017】また、本発明は、第三電極を参照電極とすれば正極あるいは負極の電位を計測できることが大きな

特徴として挙げられる。上述のように充放電の繰り返しによって、正極あるいは負極の組成が変化した場合、充放電休止状態において正極側あるいは負極側のそれぞれの正極電位あるいは負極電位は、初期のそれぞれの電位に比べ前者は低下し、後者は上昇する。そこで、まず第三電極を参照電極として用いて、充放電休止状態の正極と第三電極間の正極電位あるいは負極と第三電極間の負極電位を計測し、電極の劣化状態を診断する。

【0018】本発明ではこの診断を、非水系二次電池または電源システムと接続される充放電制御手段の一部としての電位計測部とマイクロコンピュータ等によって行うものである。また、メモリー部には制御を実行するための所定の設定値が記憶されており、計測した正極電位等がこの設定値に達した場合、統いて正極と第三電極間あるいは負極と第三電極間で一定の通電制御を行うものである。このような制御方式により、前述のアンバランスとなったりチウムを適切に補うことが可能である。

【0019】なお、活物質中のリチウム組成と正極電位等には相関関係があり、この相関関係から上述の通電制御を開始するか否かを判定する設定値が決定され、メモリー部に記憶される。例えば、正極電位、負極電位、または電極活物質中のリチウムの変動の指標である充放電深度等に対して設定する。この場合、前者の電位設定値による通電制御方式は簡便である。後者の充放電深度設定値による通電制御方式は、マイクロコンピュータによつて正極電位や負極電位から充放電深度を演算し、該充放電深度に応じて行われる。後者では充放電深度から通電制御するので精度の高い制御が可能である。

【0020】さらによると、本発明による電源システムでは、充放電サイクル毎の正極電位あるいは負極電位や正極活物質あるいは負極活物質中のリチウム組成の履歴を記憶することが特徴であり、これらのデータから電池容量の低下を概想して電池の寿命を予測することが可能である。

【0021】一方、本発明による電池の正極活物質としては、 $L_i \cdot CoO_x$ 、 $L_i \cdot NiO_x$ 、 $L_i \cdot Mn_2O_4$ 、 $L_i \cdot Fe_2O_3$ の材料（但し、 x は0から1の範囲）などが、負極活物質としては、黒鉛層間距離が0.344nm以下である黒鉛、ヨークス等の炭素系材料が、充放電の可逆性に優れていて望ましい。電解液としては、エチレンカーボネートに、ジメトキシエタン、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、メチルエチルカーボネート、アーピチラクトン、ブロピオン酸メチル、ブロピオン酸エチルのうち少なくとも1種類を加えた混合溶媒と、 $L_i C_1 O_4$ 、 $L_i P F_6$ 、 $L_i B F_4$ 、 $L_i C F_3 S O_3$ などのリチウムを含む塩のうち少なくとも1種類の電解質とを用い、リチウム濃度が、0.5から2mol/lの範囲とすることが望ましい。

【0022】これらの電池材料を用いた電池は、まず充電を行い正極活物質をリチウム源として炭素負極にリチ

ウムを挿入する必要がある。しかしながら、Jurnal of Electrochemical Society 第137巻 2009年から2013ページに記載されているように、炭素負極は第1サイクル目の充電時に非常に大きい副反応を伴うことが既に知られている。炭素負極のこの副反応は前述のように第1サイクル目の充電のみに起きた特有の反応であり、電解液の溶媒分解と考えられている。第2サイクル目以降ではこのような反応は起きなくなり、充放電の可逆性は優れる。そのため、従来のリチウム電池では、例えば負極の容量を100とし、第1サイクル目に炭素負極で起きた副反応によって失う電気量が30であった場合、正極の容量は130必要とされる。換言すれば、電池容量は100となり、すなわち、正極の30の容量に相当するリチウムが電解液中に放出されたまま充放電反応に関与せず、したがって、正極容量が完全に活用されず、電池のエネルギー密度が減少してしまう問題がある。

【0023】しかしながら、本発明による電池及び電源システムを用いた場合、炭素負極の副反応によって失う電気量を第三電極と炭素負極で通電することで上述の問題を解決できる。以下にその詳細について説明する。図4は、炭素負極のリチウム吸収放出における電位変化を示す図である。リチウムの吸収反応が充電反応であり、放出反応が放電反応である。電位曲線20は第1回目の充電、電位曲線21は第1回目の放電、電位曲線22は第2回目の充電、電位曲線23は第2回目の放電における炭素負極の電位変化を示すものである。

【0024】リチウム吸収によって炭素負極の電位は低下し放電によって電位は上昇する。電位曲線22と電位曲線23との変化から、2サイクル目以降のリチウムの吸収放出の可逆性は優れていることが判る。しかし、第1回目の充電では、電位曲線20に示されるように、電位変化が1~0.5Vの立ち下がり領域と0.5V以下の平坦領域に大きく分けられ、1~0.5Vの立ち下がり領域で、前述の第1サイクル目特有の副反応が生ずるため、この領域での充電電気が放電されないことになる。

【0025】そこで、本発明の炭素負極を用いるリチウム電池では、例え、炭素負極の電位が0.5Vとなるまで、まず第三電極と炭素負極の間で副反応によって失う電気量を予備充電し、補うものである。この時、炭素負極の電位は近似的に炭素負極と第三電極間に充電電圧と見做すことができる。上記予備充電を行った後、正極と負極との間での通常の電池充電を行うことによって、正極活物質が有効に活用されるためエネルギー密度の高いリチウム二次電池が実現できる。

【0026】

【実施例】以下、本発明による実施例について図面を参考し説明する。

50 【0027】図1は、本発明による一実施例のリチウム

二次電池を示す図である。円筒形電池の場合であり、この構成について説明する。電極群1及びリチウム箔2が金属管3に挿入され、正極蓋4及び負極蓋5を金属管の両端に、絶縁材としてのガスケット12を介して加締められて取り付けられている。正極端子としての正極蓋4及び負極端子としての負極蓋5にはそれぞれ正極7及び負極8に取り付けた正極タブ9及び負極タブ10が接続され電気的導通を得ている。

【0028】図2は、図1のAA断面を示す図である。電極群1の詳細が示されている。電極群1は正極7、セバレータ11、負極8、セバレータ11を交互に重ね合わせて円筒形に捲回した構成である。その最外周は、セバレータ11となっている。さらに電極群1の最外周となるセバレータ11にリチウム箔2が巻き付けられている。該リチウム箔2は正極及び負極のいずれとも電気的導通は持たない。リチウム箔2は金属管3に接触し両者の間で電気的導通が得られ、金属管自体を第三電極としてのリチウム箔2の電極端子としている。

【0029】図3は、本発明による他の実施例のリチウム二次電池を示す図である。角形電池の場合であり、この構成について説明する。電極群1及びリチウム箔2が角形の電池缶13に挿入され、電池蓋14がレーザー溶接によって取り付けられている。電池蓋には正極端子15及び負極端子16が設けられており、それぞれ正極7及び負極8に取り付けた正極タブ9及び負極タブ10が接続され電気的導通を得ている。電極群1は正極7、セバレータ11、負極8を交互に重ね合わせてその電極群の両最外端がセバレータ11となっている。その両端の面のさらに外側にリチウム箔2が配置され、正極及び負極のいずれとも電気的導通は持たないが、リチウム箔2は電池缶13に接触し両者の間で電気的導通が得られ、電池缶自体を第三電極としてのリチウム箔2の電極端子とした構造となっている。

【0030】尚、金属管3や電池缶13の内面にリチウムメッキを施しても可である。

【0031】以下、本発明によって具体的に作製したりチウム二次電池の実施例について、説明する。

【0032】実施例1：図1に示した実施例のリチウム二次電池を以下のようにして作製した。正極活性物質としてLiCoO₂、導電剤としてアセチレンブラックを7wt%、結着剤としてポリフッ化ビニリデン(PVDF)を5wt%添加して、これにN-メチル-2-ピロリドンを加え混合して正極合剤のスラリーを調製した。同様に負極活性物質として天然黒鉛、結着剤としてPVDFを8wt%添加して、これにN-メチル-2-ピロリドンを加え混合して負極合剤のスラリーを調製した。正極合剤を厚み2.5μmのアルミニウム箔の両面に塗布し、その後、120°Cで1時間真空乾燥した。真空乾燥後、ローラープレスによって電極を加圧成形して厚みを1.90μmとした。単位面積当りの合剤塗布量は4.2mg/cm²

となり、幅40mm長さ260mmの大きさに切り出して正極7を作製した。但し、正極の両端の長さ10mmの部分は正極合剤が塗布されておらず、アルミニウム箔が露出しており、この一方に正極タブを超音波接合によって圧着している。

【0033】一方、負極合剤は厚み10μmの銅箔の両面に塗布し、その後120°Cで1時間真空乾燥した。真空乾燥後、ローラープレスによって電極を加圧成形して厚みを1.65μmとした。単位面積当りの合剤塗布量は20mg/cm²であり、幅40mm長さ290mmの大きさに切り出して負極8を作製した。正極と同様に負極の両端の長さ10mmの部分は負極合剤が塗布されておらず銅箔が露出しており、この一方に負極タブを超音波接合によって圧着した。

【0034】正極と負極との間にあって電解液を保有するセバレータ11は、厚み2.5μm幅44mmのポリプロピレン製の微孔膜を用いた。正極、セバレータ、負極、セバレータの順で重ね合わせ、これを捲回して電極群とした。一方のセバレータは、正極、負極および他方のセバレータより、長くして電極群の最外周がセバレータとなるようにした。さらに電極群の外周を厚み5μmの第三電極としてのリチウム箔2で巻いた。これを内径14mm高さ55mmのステンレス製の電池缶の中心に挿入して、電池缶の両端に電池蓋をかしめるための絞り部を開けた。

【0035】負極タブを負極蓋にスポット溶接して負極蓋を加締めた。体積比が1:1のエチレンカーボネートとジエチルカーボネートの混合溶媒に六フッ化リン酸リチウムを1mol/l溶解させた電解液を電池缶に注入した後、正極タブを正極蓋にスポット溶接して正極蓋をかしめて電池を作製した。

【0036】なお、電池形が円筒形である場合は図1に示した実施例が、また、電池形が角形である場合は図3に示した実施例が、電池缶に備えるリチウムを最小限に留めることができエネルギー密度の点で優れること、電池を構成する部品点数が最小限となり簡素な電池構造であること等の製造上の長所を有する。さらに、金属管3や電池缶13の最外周にリチウムがあり、リチウムの表面積が広いので、リチウムの放出作用上有利である。

【0037】次に、本発明による非水系二次電池または電源システムに対する、充放電制御方式について説明する。ここで電源システムとは、複数の該リチウム二次電池を直列または並列に接続した組電池を指すものである。図5は、本発明による一実施例の充放電制御方式の基本構成を示すブロック図である。図5の構成は、正極に接続された正極端子34、負極に接続された負極端子35および第三電極に接続された電極端子36を有するリチウム二次電池33(または非水系二次電池または電源システム)と、該第三電極と該正極あるいは該負極との間を通電する通電手段としての充放電制御器30と、外部負

荷37とからなる。この充放電制御器30は充放電制御手段でもある。

【0038】充放電制御手段としての充放電制御器30は、非水系二次電池または電源システムの、第三電極を参照電極として計測される正極側の正極電位あるいは負極側の負極電位が所定の設定値に達したか否かを判定する手段としての判定部31と、該判定に応じて、正極と第三電極間あるいは負極と第三電極間の通電を制御する制御部32とに分けられる。判定部31と制御部32は、リチウム二次電池33の正極端子34、負極端子35、電池内に具備したリチウム等からなる第三電極の電極端子36に、それぞれ接続される。そして、判定部31は、電位計測部40とメモリー部41とマイクロコンピュータ部42とから構成され、制御部32は、電流制御回路43及び電源回路44から構成される。判定部31から各電極における状態に関する情報を制御部32に送られ、その情報に応じて制御部32から、正極端子34と電極端子36の間にたは負極端子35と電極端子36の間に、例えば、電流が通電される。

【0039】図6は、図5の充放電制御方式における一実施例の制御フローを示す図である。この制御フローについて図5を参照しながら説明する。

【0040】一般に、リチウム二次電池33は繰返し充放電し使用される。繰返し充放電を行った場合、充電休止状態において電池製造時点に比べると、正極側では充電時のリチウム放出反応に因るしないリチウムが正極活動物質中に増加して、正極電位が低下する。一方、負極側では電極表面で電解液とリチウムが反応して負極活動物質中のリチウムが減少するため負極電位が上昇する。そこで、この繰返し充放電使用される間の所定の充放電サイクル毎に、電位計測部40は、充電休止状態において、電極端子36を介して第三電極を参照電極として計測される電位、すなわち、正極側の正極電位あるいは負極側の負極電位のうち少なくとも1つを検出する。そして、該電位情報をマイクロコンピュータ部42に転送する。

【0041】そこで、メモリー部41は、充電休止状態における、正極側の下限電位あるいは負極側の上限電位を設定値として記憶している。マイクロコンピュータ部42は、前述の正極電位あるいは負極電位がそれぞれの設定値に達したかを判定し、設定値に達したと判定した場合に、通電指令を発信する。そして、マイクロコンピュータ部42からの通電指令は、制御部32内部の電流制御回路43に入力される。該通電指令に基づいて電流制御回路43は、電源回路44の電源を用いて、第三電極と正極の間に正極端子34側からアノード電流を通電し、正極活動物質中からリチウムを放出させる、あるいは、第三電極と負極の間に負極端子35側からカソード電流を通電し、負極活動物質中にリチウムを吸収させることを実行する。なおメモリー部41には通電すべき所定電気量(通電値と通電時間)が設定値として記憶されていて、電流制御回路43は、この所定電気量を通電する。このような方法によ

り、正極側あるいは負極側で発生する前述の問題を解消し、電池容量の低下を抑制するものである。

【0042】そしてまた、逆の放電休止状態においても、繰返し充放電を行った場合は正極電位が低下する、あるいは、負極電位が上昇するため、上述の充電休止状態の制御と同じ方法により電池容量を回復させることができる。尚、電気量として電流を通電する場合であれば、通電指令はアノード電流通電指令またはカソード電流通電指令となる。そして、所定電気量はアノード電流値またはカソード電流値となる。

【0043】一方、上述の制御方式は、検出した正極電位あるいは負極電位が設定値に達した場合に、第三電極と正極間あるいは第三電極と負極間に所定電気量を通電制御するものであったが、所定電気量を以下のようにして最適化し、精度の高い通電制御をすることも可能である。図7は、充放電制御方式における他の実施例の制御フローを示す図である。

【0044】充放電が繰り返されると充放電容量が減少する。そこで、電位計測部は、各サイクルの充電あるいは放電終了時に、各サイクル毎の充電容量あるいは放電容量を演算する。

その際、充電休止あるいは放電休止状態における正極電位あるいは負極電位を計測する。尚、演算はマイクロコンピュータ部で行っても可である。メモリー部は、上記の各サイクル毎の充電容量及び放電容量を記憶する。また、正極電位あるいは負極電位と活動物質中のリチウム組成に関する活動物質データを予め記憶している。(ただし、充放電サイクルの最後まで全てのサイクルの容量変化を保存しておく必要はない。)

マイクロコンピュータ部は、前述の計測した正極電位や負極電位、メモリー部から呼び出した上記活動物質データとから、正極または負極のそれぞれの充電深度または放電深度を演算する。また、メモリー部には正極あるいは負極の充放電深度の閾値が設定記憶されており、マイクロコンピュータ部は、演算充電深度または演算放電深度が設定された閾値に達したかどうかを判定する。

【0045】そして、マイクロコンピュータ部は、閾値に達した場合、メモリー部から呼び出した各サイクル毎の充電容量あるいは放電容量に、一定の係数(閾値になるまでの充電深度または放電深度の変化量)を乗じて各充放電サイクル毎に最適な所定電気量を演算し、かつ、通電指令を発信する。そして、マイクロコンピュータ部からの演算された所定電気量と通電指令とは、制御部に入力される。該演算所定電気量と通電指令とにに基づいて制御部は、第三電極と正極の間に演算所定電気量を通電し、正極活動物質中からリチウムを放出させる、あるいは、第三電極と負極の間に演算所定電気量を通電し、負極活動物質中にリチウムを吸収させることを実行する。以上のように通電する場合は、所定電気量がより最適化されるので、低下した電池容量は、精度良く回復せら

【0046】なお、上記の充放電制御方式を採用した電源システムにおいて、メモリー部が、充放電休止状態にて電位計測部が計測した正極電位または負極電位、あるいは、マイクロコンピュータ部が演算した演算充電深度または演算放電深度などのうち少なくとも1つを各充放電サイクル毎に記憶し、マイクロコンピュータ部によって、記憶した電位情報や演算深度情報からそれぞれの電位変化率または充放電深度変化率(充放電サイクルに伴う経時変化)を演算し、それから電池容量の低下率を推測し、充電寿命を予測することができる。

【0047】図8は、充放電制御方式におけるもう1つの実施例の制御フローを示す図である。本制御フローは、炭素負極を用いるリチウム二次電池において第1サイクル目に用いる充放電制御についてのものである。その内容について説明する。図4に示したように第1サイクル目の充電時の電位変化20は、1~0.5Vの立ち下がり領域で副反応が起きるため、この副反応で失う電気量を、炭素負極と第三電極であるリチウム電極との間で予備充電し、補填するものである。

【0048】すなわち、電位計測部で、炭素負極とリチウム電極間の電圧をモニターし、その情報をマイクロコンピュータ部に転送する。メモリー部に、炭素負極とリチウム電極間の予備充電の終了電圧としての値が0.5Vとして設定値されている。そして、マイクロコンピュータ部で予備充電の状況を判定し、炭素負極とリチウム電極の負極電位が0.5Vとなるまで予備充電を継続する。以上の方法により副反応によって炭素負極において失う電気量を補うことが可能となり、高エネルギー密度の電源システムが得られる。なお、通常、從来電池では、第1回目の充電終了後の正極と負極との間で行われる充放電で、通電する電気量が一部分無駄になるが、本発明ではそれなくなる。また、上述の終了電圧は炭素材料や電解液の種類などを考慮し設定する。

【0049】また、図1及び3に示したリチウム二次電池を直列または並列に接続した組電池、該組電池中の個々リチウム電池について図5、6、7、8に示した充放電制御方式を採用した電源システム、該電源システムを適用した電気自動車及び電力貯蔵システムなどに関するもの、本特許は包含する。

【0050】以下に、本発明によって作製したリチウム二次電池を具体的に充放電制御した実施例と従来例との比較結果について説明する。まず、実施例について説明する。

【0051】実施例2：前述の実施例1において作製したリチウム二次電池を用い、図8に示したような予備充電を、炭素負極と電池内に挿入した第三電極としてのリチウム間で以下のようにして行った。

【0052】予備充電の条件として通電電流を20mA・h、終了電圧を0.5Vに設定し、負極と第三電極間の負極側に充電電流を通電した。負極と第三電極間の電圧

が、0.5Vに達し予備充電終了までに、負極と第三電極間に141mAhの電気量を通電した。

【0053】実施例3：実施例1において作製したリチウム二次電池を用いて、実施例2に示した予備充電を行った後、正極及び負極の間での通常の電池の充放電を行った。充放電の条件として、充放電電流を300mA、充放電終了電圧をそれぞれ4.15V、2.8Vとした。

【0054】この間、図6の充放電制御方式の制御を行った。正極電位及び負極電位を、電池管内の第三電極を参照電極として計測し、以下に示す制御を実行した。

【0055】(1) 充電休止状態において、正極電位が3.98V以下になった場合、正極と第三電極間の正極側に、アノード電流40mA・hを通電する。

【0056】(2) 放電休止状態において、正極電位が3.35V以下になった場合、正極と第三電極間の正極側に、アノード電流40mA・hを通電する。

【0057】(3) 充電休止状態において、負極電位が0.11V以上になった場合、負極と第三電極間の負極側に、カソード電流40mA・hを通電する。

【0058】(4) 放電休止状態において、負極電位が0.38V以上になった場合、負極と第三電極間の負極側に、カソード電流40mA・hを通電する。

【0059】尚、充電休止状態と放電休止状態との通電電流は、場合によって1つ1つが全て異なっても可である。

【0060】次に、従来のリチウム二次電池の場合の、比較例について説明する。

【0061】比較例1：実施例1で作製したものと同サイズの正極及び負極を用いて、従来の単三形のリチウム二次電池を作製した。この電池を用いて、充放電電流を300mA、充放電終了電圧をそれぞれ4.15V、2.8Vとして充放電を繰返した。

【0062】次に、本発明による実施例2、実施例3と、従来の比較例1の充放電特性に関する比較結果について説明する。

【0063】図9は、電池電圧の1サイクル目から2サイクル目に掛けての時間的変化を示す図である。図9において、電圧変化50は実施例2の場合、電圧変化51は比較例1の場合を示している。

【0064】従来の比較例1の場合は、1サイクル目の充電において二段モーションの電圧変化となった。即ち、3.0Vから3.5Vの電圧範囲で、負極で副反応が起きていると考えられる。これに対し本発明による実施例2の場合は、このような電圧変化は示されなかつた。

【0065】この効果は、比較例1の場合の1サイクル目のクーロン効率は6.3%であったのに対して、実施例2の場合の1サイクル目のクーロン効率は9.4%となり、これに現われている。詳細は次回に示されてい

る。

【0066】図10は、放電容量と充放電サイクル回数の関係を示す図である。図10において、放電容量60とクーロン効率61は実施例3の場合、放電容量62とクーロン効率63は比較例1の場合を示している。

【0067】実施例3の場合、1サイクル目のクーロン効率は9.4%、放電容量は51.7mAhであり、2サイクル目のクーロン効率は9.9%、放電容量は50.8mAであった。以降、クーロン効率は9.9%が維持され、放電容量は徐々に低下した。そして、14.1サイクル目の放電容量が44.1mAhとなり、この14.1サイクル後の充電休止状態において、前述の実施例3の(4)項に該当する状態となり、充放電制御が実行され、負極と第三電極間で通電制御が行われた。その結果統く14.2サイクル目の放電容量は47.2mAhにまで回復した。

【0068】また、従来の比較例1の場合、1サイクル目のクーロン効率は6.3%であり、放電容量は33.4mA・hであった。本発明による実施例と比べると、両方共に低い値であった。2サイクル以降のクーロン効率は実施例と比べ遜色ないが、最初の低い放電容量が、当然そのまま低い値で維持された。

【0069】ところで、図9と図10の説明から、1サイクル目の予備充電が重要であることが判る。すなわち、1サイクル目のクーロン効率と放電容量が高い水準にあるので、2サイクル以降の高いクーロン効率が高い放電容量が維持される。従って第三電極を有するリチウム二次電池を作製した後の1サイクル目の予備充電が、電池性能を左右すると言える。換言すれば、第三電極を有する非水系二次電池であれば、該非水系二次電池を作製した後の第1回目の充電時に、第三電極を用いて予備充電を実施することが重要である。

【0070】

【発明の効果】密閉形のリチウム二次電池内部に、正極及び負極と電気的導通を持たないリチウムからなる第三電極を具備することによって、正極あるいは負極の副反応によって失う電気量を、正極と第三電極間あるいは負極と第三電極間に外部から通電することによって補うこ

とができるので、正極活性物質および負極活性物質の有効活用ができ、高エネルギー密度で、かつ長寿命のリチウム二次電池が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による一実施例のリチウム二次電池を示す図である。

【図2】図1のAA断面を示す図である。

【図3】本発明による他の実施例のリチウム二次電池を示す図である。

【図4】炭素負極のリチウム吸収放出における電位変化を示す図である。

【図5】本発明による一実施例の充放電制御方式の基本構成を示すブロック図である。

【図6】図5の充放電制御方式における一実施例の制御フローを示す図である。

【図7】充放電制御方式における他の実施例の制御フローを示す図である。

【図8】充放電制御方式におけるもう1つ別の実施例の制御フローを示す図である。

【図9】電池電圧の1サイクル目から2サイクル目に掛けての時間的変化を示す図である。

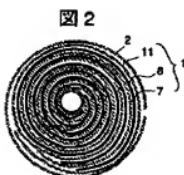
【図10】放電容量と充放電サイクル回数の関係を示す図である。

【符号の説明】

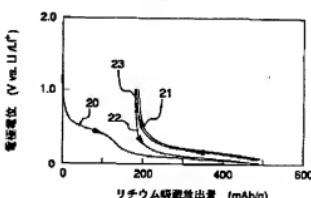
1…電極群、2…リチウム箔、3…金属管、4…正極蓋、5…負極蓋、6…絞り部、7…正極、8…負極、9…正極タブ、10…負極タブ、11…セバレータ、12…ガスケット、13…電池缶、14…電池蓋、15…正極端子、16…負極端子、17…ハーメチックシール

20、21、22、23…電位曲線、30…充放電制御器、31…判定部、32…制御部、33…リチウム二次電池
34…正極端子、35…負極端子、36…電極端子、37…外部負荷
40…電位計測部、41…メモリー部、42…マイクロコンピュータ部、43…電流制御回路、44…電源回路、50、51…電圧変化、60、62…放電容量、61、63…クーロン効率。

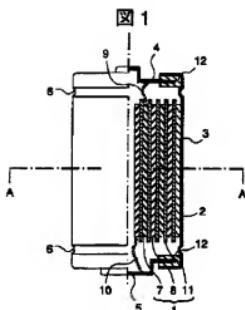
【図2】



【図4】

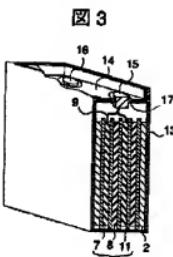


【図1】

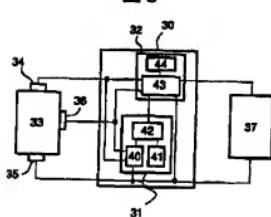


1…電極片、2…リチウム板、3…金属板、4…正極板、5…負極板、
6…セパレーター、7…正極タブ、8…負極タブ、9…正極タブ、10…負極タブ、
11…セパレーター、12…ガスケット

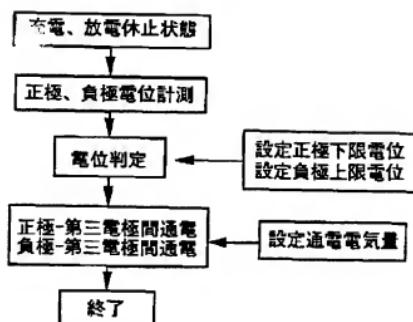
【図3】



【図5】

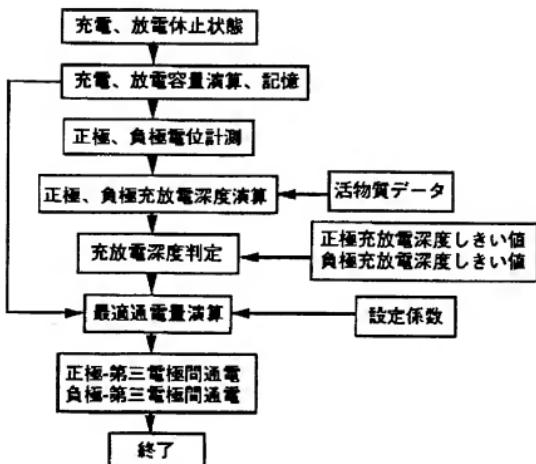


【図6】



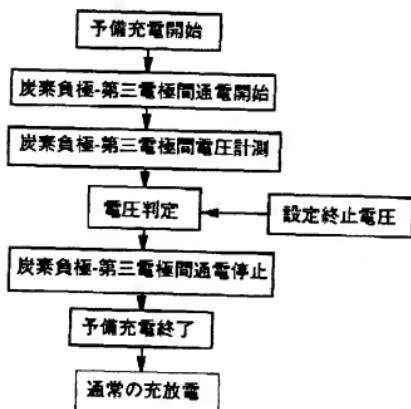
[図7]

図7

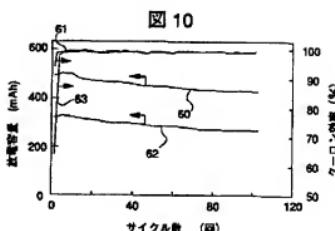


[図8]

図8

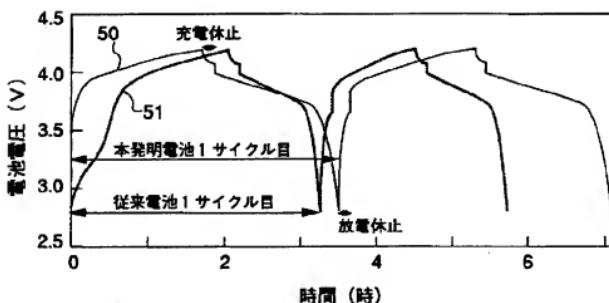


[図10]



【図9】

図9



フロントページの統一

(72)発明者 堀場 達雄
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 村中 康
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株
式会社日立製作所日立研究所内